#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001160407 A

(43) Date of publication of application: 12.06.01

(51) Int. CI

H01M 8/02 C08G 73/00 C08J 5/18 H01M 4/92 H01M 8/10 // C08L 79:00

(21) Application number: 2000268735

(22) Date of filing: 05.09.00

(30) Priority:

20.09.99 JP 11265113

(71) Applicant:

HONDA MOTOR CO LTD

(72) Inventor:

AKITA KOJI ICHIKAWA MASAO IGUCHI MASARU

IGUCHI MASARU KOYANAGI HIROYUKI

# (54) PROTON CONDUCTIVE POLYMER AND ITS MANUFACTURING METHOD, SOLID POLYMER ELECTROLYTE AND ELECTRODE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer electrolyte for fuel cell, that is excellent in proton conductivity, methanol interception and stability of dopant in the methanol aqueous solution, and an electrode that is excellent in catalyst activity.

SOLUTION: The electrode according to this invention consists of a solid polymer electrolyte which is composed of proton conductive polymer that is obtained by compounding organic phosphate solution in metha-polyaniline solution, the proton conductive polymer and an electrode which contains catalyst fine particles carried by the porous particles.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

### (19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-160407 (P2001-160407A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51) Int.CL'	饑別記号	ΡI	Ť	テーマユード(参考)	
HO 1M 8/02	5765 7FE 7	H01M 8/02	P	4F071	
C 0 8 G 73/00		C 0 8 G 73/00	•	4 J 0 4 3	
C 0 8 J 5/18	CFG	C08J 5/18	CFG	5H018	
H 0 1 M 4/92		H01M 4/92		5H026	
8/10		8/10			
6/10	審查請求	未請求 請求項の数 9 OL	(全 11 頁)	最終頁に続く	
(21)出願番号	特顧2000-268735(P2000-268735)	(71)出顧人 000005326 本田技研工業	株式会社		
(22) 出顧日	平成12年9月5日(2000.9.5)	東京都港区南 (72)発明者 秋田 浩司	青山二丁目1	番1号	
(31)優先権主張番号				番1号 株式会	
(32) 優先日	平成11年9月20日(1999.9.20)	社本田技術研	ציומשל	•	
(33)優先権主張国	日本(JP)			番1号 株式会	
		社本田技術研	ציווקשקו		
		(74)代理人 100085224		•	
		弁理士 白井	- 里性		
		·			
				最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性ポリマーおよびその製造方法、高分子固体電解質、ならびに電極

#### (57)【要約】

【課題】 プロトン伝導性、メタノール遮断性、メタノール水溶液中でのドーパントの安定性に優れた燃料電池 用高分子固体電解質、および触媒活性に優れた電極を提供すること。

【解決手段】 メタ型ポリアニリン溶液に、有機リン酸 化合物溶液をブレンドして得られるプロトン伝導性ポリマーからなる固体高分子電解質、ならびに上記プロトン 伝導性ポリマー、および多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極。

【0007】上記酸ドープPBI系膜の伝導機構としては、ベースポリマーであるPBI中のNーH基に配位した酸を介してプロトン移動が起こり、プロトン移動に水の移動を伴わないと言われている。そこで、酸ドープPBI系膜は、メタノールのクロスオーバー量が大幅に低く、メタノール遮断性に優れることが期待された。しかし、酸ドープPBI系膜は、水/メタノール(液体燃料)雰囲気下で、無機酸などのドーパント脱離が起こりやすい欠点がある。本発明者らは、先に、ドーパントとしてPBI中のNーH基当たり1分子のジフェニルリン酸を使用することにより、ドーパント脱離が起こりにくく、メタノール遮断性に優れる酸ドープPBI系膜を発明した(特願平11-109538号明細書)。

【0008】上記酸ドープPBI系膜のプロトン伝導性 を改善するには、ベース高分子のNーH基密度を高く し、N-H基に配位する酸成分密度を高くすることが好 ましい。また、固体高分子電解質膜中をプロトンが伝導 するためには、ベース髙分子は、ガラス転移温度(T g)の低いフレキシブルな分子構造を有することが好ま しい。さらに、燃料電池に使用される固体高分子電解質 膜に要求される化学的安定性の見地から、プロトン伝導 性ポリマーとしては、芳香族高分子が好ましい。酸ドー プPBI系膜として従来使用されているPBIは、イミ ダソール環を有し、イミダソール環には、非共有電子対 を有する2つの窒素原子が存在する。窒素原子の一つは N-H基として存在し、もう一方の窒素原子は二重結合 を構成している。上記イミダゾール環のπ電子共鳴構造 形成には、二重結合を構成している窒素原子の非共有電 子対が寄与している。しかし、イミダゾール環のN-H 基の窒素原子の非共有電子対は、フリーなままである。 そのため、イミダゾール環のN-H基の窒素原子の実質 的な電子配置は、2つの芳香族環を結ぶN-H基の窒素 原子の電子配置に近いと推定される。

【0009】このような2つの芳香族環を結ぶN-H基を有する高分子とは、ポリアニリンであり、その分子構造は、PBIのそれよりも、非常に単純であり、N-H基密度が大きい。ポリアニリンとしては、芳香族環同士の結合がパラ位で行われているポリアニリン(以下「パラ型ポリアニリン」という)、および芳香族環同士の合がメタ位で行われているポリアニリン(以下「メタ型ポリアニリン」という)が存在する。パラ型ポリアニリンは、π共役構造を取るためそれ自体が導電性を有する。そのため、パラ型ポリアニリンを酸成分にドーピングして得られる酸ドープパラ型ポリアニリンは、プロトン伝導性を示すにもかかわらず、燃料電池に使用される固体高分子電解質膜の材料としては使用できない。

【0010】一方、メタ型ポリアニリンは、π共役構造を取れないため、そのままでは導電性を発現できない。また、合成も困難であるため、その合成方法も、特殊条件下でのアニリンの電解重合について数例報告されてい

るのみである [T. Ohsaka, et al., J. Electroanal. Chem., 161 (1984) 399, A. Volkov, tal., J. Electroanal. Chem., 115 (1980) 279, 大賞、松田、小山、日本化学会誌, No. 11, P1801 (1984)]。

【0011】しかし、メタ型ポリアニリンは、プロトン 選択透過性(プロトン伝導性)を有するため、金属イオ ンを含む溶液中で使用できるPHセンサーとしての評価 例がある (文献:大貫、松田、小山、日本化学会誌, N o. 11, P1801 (1984) ) また、メタ型ポリ アニリンは、上記パラ型ポリアニリンに比べると、フレ キシブルな分子構造を有する。このように、導電性がな く、フレキシブルな分子構造を有するメタ型ポリアニリ ンは、酸ドープによりプロトン伝導性を発現することが 予想され、燃料電池の新規な固体高分子電解質材料とし ての応用が期待される。また、固体高分子電解質型燃料 電池に使用される電極として、いわゆるMEA(Mem brane Electrode Assembly) が公知である。MEAでは、多孔質粒子であるカーボン 担体に担持された貴金属触媒微粒子と、触媒微粒子表面 に形成される固体高分子電解質成分と、触媒微粒子を相 互に結着させるフッ素樹脂から電極を形成し、この電極 を固体高分子電解質膜の二つの主面に配して燃料電池が 構成されている(特開平5-36418号公報)。上記 酸ドープしたポリアニリン(以下「酸ドープポリアニリ ン」という)、すなわちプロトン伝導性ポリマーは、プ ロトン伝導性が高い場合、上記触媒微粒子表面に形成さ れる固体高分子電解質成分として使用することも考えら れる。

#### [0012]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような固体高分子電解質材料としてのプロトン伝導性ポリマーの現状の問題点を背景になされたものであり、プロトン伝導性ポリマーの望ましい分子構造を有するメタ型ポリアニリンに着目し、プロトン伝導性ポリマーおよびその製造方法、プロトン伝導性、メタノール遮断性、メタノール水溶液中でのドーパントの安定性に優れた、プロトン伝導性ポリマーからなる高分子固体電解質、ならびにプロトン伝導性ポリマー、および多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極を提供することを目的とする

【0013】本発明者らは、上記目的を達成するために 鋭意研究の結果、メタ型ポリアニリンを無機酸または有 機リン酸化合物でドープすることにより、プロトン伝導 性ポリマーおよびその製造方法、プロトン伝導性、メタ ノール遮断性、メタノール水溶液中でのドーパントの安 定性に優れた、プロトン伝導性ポリマーからなる高分子 固体電解質、ならびにプロトン伝導性ポリマー、および 多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極を得られ 体の量を最小にできる。

[0021] [化4] H H H

【0022】得られるメタ型ポリアニリンの分子量は、酸化剤を添加するのにかける時間に依存する。例えば、反応溶液中のアニリン濃度が6.7体積%の場合、酸化剤を一度に添加すると、対数粘度 η inh は0.07、6時間かけて添加すると、対数粘度 η inh は0.13、12時間かけて添加すると、対数粘度 η inh は0.22である。また、メタ型ポリアニリンの分子量は、溶液濃度にも依存する。例えば、酸化剤を12時間かけて添加する場合、反応溶液中のアニリン濃度が6.7体積%であると、対数粘度 η inh は0.22、13.3体積%であると、対数粘度 η inh は1.14である。

【0023】上記メタ型ポリアニリンの重合反応において、重合反応に水を用いる場合、反応溶液のPHは、好ましくは7以上(中性~アルカリ性)、さらに好ましくは10~14に保たれる。反応溶液のPHが、7未満の場合、パラ型ポリアニリンの生成が多くなり、導電性を生じるため、固体高分子電解質膜用途には適さなくなる。PHの調整は、0.1~2MのNaOHまたはKOH水溶液を反応溶液とし、NaOHまたはKOHの濃度を調節することにより行う。

【0024】本発明のポリアニリンは、その繰り返し単位中の芳香族環に置換基を有していてもよい。本発明のプロトン伝導性ポリマーは、ポリアニリンに強酸または酸化合物をドープして得られる。ドーピングに使用される強酸は、リン酸、スルホン酸、硫酸が好ましい。酸化合物としては、硫酸、スルホン酸、リン酸、亜リン酸などの水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸化合物が挙げられる。酸化合物のなかでも、リン酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した酸、すなわち、有機リン酸化合物が好ましい。有機リン酸化合物としては、下記一般式(V)で示されるフェニルリン酸誘導体、あるいは、下記一般式(VI)で示されるジフェニルリン酸誘導体を挙げることができる。

[0025]

【化5】

【0026】(ただし、式中、Rは水素原子、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基、ハロゲン原子、またはニトロ基を表

【0028】(ただし、式中、Rは水素原子、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基、ハロゲン原子、またはニトロ基を表す。)

【0029】フェニルリン酸誘導体として、例えば、フ ェニルリン酸、o-トルイルリン酸、p-トルイルリン 酸、o-エチルフェニルリン酸、p-エチルフェニルリ ン酸、ローイソプロピルフェニルリン酸などのアルキル 置換フェニルリン酸、oークロロフェニルリン酸、pー クロロフェニルリン酸、pープロモフェニルリン酸など のハロゲン置換フェニルリン酸、あるいはm-ニトロフ ェニルリン酸などのニトロフェニルリン酸を挙げること ができる。また、ジフェニルリン酸誘導体として、例え ば、ジフェニルリン酸、ジ (o-トルイル) リン酸、ジ (p-トルイル) リン酸、ジ (o-エチルフェニル) リ ン酸、ジ (p-エチルフェニル) リン酸、ジ (p-イソ プロピルフェニル) リン酸などのジ (アルキル置換フェ ニル) リン酸、ジ (o-クロロフェニル) リン酸、ジ (p-クロロフェニル) リン酸、ジ(p-プロモフェニ ル) リン酸などのジ (ハロゲン置換フェニル) リン酸、 あるいはジ (m-ニトロフェニル) リン酸などのジ (ニ トロフェニル)リン酸を挙げることができる。

【0030】また、亜リン酸の水素原子をフェニル基を有する官能基で置換した亜リン酸化合物として、下記一般式 (VII)で示されるフェニル亜リン酸、ジフェニル亜リン酸、ジフェニル亜リン酸、ジ (pートルイル) 亜リン酸、ジ (pートルイル) 亜リン酸、ジ (pーイソプロピルフェニル) 亜リン酸などのジ (アルキル置換フェニル) 亜リン酸、ジ (pークロロフェニル) 亜リン酸、ジ (pーグロモフェニル) 亜リン酸、ジ (pーグロモフェニル) 亜リン酸、ジ (pーグロモフェニル) 亜リン酸、ジ (pーグロモフェニル) 亜リン酸、ジ (pーグロモフェニル) 亜リン酸などのジ (ハロゲン置換フェニル) 亜リン酸、あるいはジ (mーニトロフェニル) 亜リン酸などのジ (ニトロフェニル) 亜リン酸を挙げることができる。

[0031]

【0032】(ただし、式中、Rは水素原子、C1~C

アニリンの内部へ拡散することが困難であると予想される。 さらに、有機リン酸化合物は、強酸とは異なり、溶媒への溶解度が低く、ドーパント溶液として要求される高濃度溶液が得られにくい。そのため、本発明においては、溶液プレンド法が好ましい。

【0040】上記のように、ポリアニリンを酸成分にド ープすることにより、本発明のプロトン伝導性ポリマー が得られる。プロトン伝導性ポリマーのプロトン伝導度 の測定は、真空乾燥したプロトン伝導性ポリマーフィル ムを試料として用いて、次のように行う。横河ヒューレ ットパッカード株式会社製のインピーダンスアナライザ ー「YHP4192A」を用い、750mVで、4端 子、または2端子を使用し、乾燥状態で複素交流インピ ーダンス測定を行う。Cole-Coleプロットより 直流成分Rを読み取り、プロトン伝導度を算出すること ができる。メタ型ポリアニリンを溶液プレンド法を用い て、繰り返し単位当たりジフェニルリン酸を0.75分 子ドーピングして得られるプロトン伝導性ポリマーのブ ロトン伝導度は、75~126℃で1.0×10-2.5~ 1. 0×10<sup>-1.8</sup> (S/cm) である。一方、従来知ら れている、N-H基当たり1.0分子のジフェニルリン 酸をドーピングして得られる酸ドープPBIのプロトン 伝導度は、75~126℃で1.0×10<sup>-3.5</sup>~1.0 ×10<sup>-28</sup> (S/cm) である。このように、本発明の プロトン伝導性ポリマーは、従来知られている酸ドープ PBIに比べて、優れたプロトン伝導性を示す。

【0041】本発明のプロトン伝導性ポリマーは、燃料 電池、特にDMFCに使用される固体高分子電解質膜と することができる。上記溶液プレンド法または浸漬法に より得られるプロトン伝導性ポリマーフィルムは、燃料 電池の固体高分子電解質膜として使用できる。固体高分 子電解質膜のメタノール遮断性の測定は、次のように行 う。すなわち、燃料電池内に、面積9cm<sup>2</sup>の固体高分 子電解質膜を組み込みアノード室とカソード室に区切 り、密閉セルとする。セル温度70℃に保ちながら、 O. 5 k g f / c m² に加圧した 1 Mメタノール水溶液 を 0. 5 m 1 / 分でアノード室に送り込む。反対側のカ ソード室に乾燥空気を大気圧で流入口から流入させ、排 気口から排気される気体を液体窒素のコールドトラップ で膜透過物を採取する。採取物(膜透過物)の重量とガ スクロマトグラフィー分析による組成からメタノールの 透過量 (g/c m²) を算出し、メタノール透過性の評 価結果とする。

【0042】本発明の固体高分子電解質の上記メタノール透過量は、従来知られているナフィオン水和膜のメタノール透過量よりもはるかに少ない。すなわち、本発明の固体高分子電解質からなる膜は、メタノール遮断性に優れている。

【0043】本発明のプロトン伝導性ポリマーは、多孔 質粒子に担持された触媒微粒子と混合して、燃料電池の 電極として使用することもできる。燃料電池の電極としては、通常、ガス拡散電極基材に、多孔質粒子に担持された触媒微粒子およびイオン導電成分である固体高分子電解質のアルコール溶液の電極ペーストを塗布し、容を除去したものが挙げられる。また、電極ペーストを塗布してもよい。触媒微粒子の素材としては、白金と、クロム、チタングステンの群から選ばれた少なくとも1電とクロム、チタングステンの群から選ばれた少なく。各種な子に担持されて使用される。多孔質粒子に担持されて使用される。多孔質粒子としては、多孔質粒子に担持されて使用される。多孔質粒子とある。外質粒子とを変更などで作られる。多れ質粒子で使用される。多れ質粒子で触媒微粒子を担持して、カーボンに常法で10~30重量%の白金を担持したカーボン担持白金触媒が挙げられる。

【0044】本発明のプロトン伝導性ポリマーを多孔質粒子に担持した触媒微粒子(以下「カーボン担持白金触媒」という)と混合する方法としては、例えば、溶液プレンド法により得られるポリアニリンとジフェニルリン酸のプレンド溶液と、カーボン担持白金触媒とを混合して、ガス拡散電極基材への電極ペーストとする方法が挙げられる。また、プロトン伝導性ポリマー(酸ドーブポリアニリン)をカーボン担持白金触媒と混合する方法としては、プロトン伝導性ポリマーの粉末とカーボン担持白金触媒とを溶媒と混合し電極ペーストとする方法も挙げられる。

【0045】上記、プロトン伝導性ポリマーとカーボン担持白金触媒を攪拌混合する際に使用される容媒は、多孔質粒子の分散が良好で固体高分子電解質膜の機能を低下させないものであれは、いかなるものも使用できるが、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールをクリカールとの容積比にして50/50%混合物などが好適に用いられる。さらに、電極触媒層形成用のペーストの動粘性などのレオロジー的特性が損なわれない程度に、水やケトン、エステルなどの酸素と反応しない溶媒を添加混合することができる。プロトン伝導性ポリマー粉末、カーボン担持白金触媒、および溶媒の混合の順序は、どのようなものでもよく、適宜選択できる。得られた電極ペーストは、通常の手法でガス拡散電極基材に塗布する。

【0046】ここで、ガス拡散電極基材は、いわゆる電子導電性支持体であって、例えば、カーボンペーパーやカーボンクロスなどを挙げることができる。とりわけ、カーボンペーパーは、多孔性の基材であり、特に紙すきの原理で製造されているので細孔(空孔)部が多い。ガス拡散電極基材および/または固体高分子電解質膜への電極ペーストの塗布は、通常の、キスコート法、ドクターブレード、スクリーン印刷などで塗布することにより行うことができる。

【0047】ガス拡散電極基材上に塗布固定された電極

アンモニウムパーオキソジスルフェートを一度に加えた 以外は、参考例1と同様にしてメタ型ポリアニリンを得 た。得られたメタ型ポリアニリンの対数粘度 n inh は 0.13であった。上記ポリアニリンの繰り返し単位中 の芳香族環は、81モル%がメタ位で結合していた。 参考例4

NMPを124m1使用した以外は、参考例1と同様にしてメタ型ポリアニリンを得た。得られたメタ型ポリアニリンの対数粘度 n inh は1.14であった。上記ポリアニリンの繰り返し単位中の芳香族環は、96モル%がメタ位で結合していた。

【0055】実施例1 (酸ドープポリアニリンフィルムの製造)

参考例1で得られたメタ型ポリアニリン2.00gを、 トリフルオロ酢酸20、0m1に10%濃度で溶解し、 市販の試薬特級ジフェニルリン酸〔一般式(V)におい て、R=H〕を、仕込みポリアニリンの繰り返し単位当 たり、0.75分子となるように加えて室温で一晩攪拌 した。均一となった溶液を、ホットプレート上のPTF Eシート上にドクタープレードによりキャストした。4 0℃で溶媒を蒸発させ、80℃で真空乾燥し、酸ドープ ポリアニリン (プロトン伝導性ポリマー) フィルムを得 た。得られた酸ドープポリアニリンフィルムの膜厚は、 30~60μmであった。得られた酸ドープポリアニリ ンフィルムのプロトン伝導度と雰囲気温度との関係を、 図2のグラフに示す。この酸ドープポリアニリンフィル ムを固体高分子電解質膜としてメタノール透過性を評価 した。メタノール透過速度は、1.5×10<sup>-6</sup>g/(c m<sup>2</sup>・分) であった。

#### 【0056】参考例5 (PBIの調製)

イミダソール環を有する高分子化合物であるPBIとしてpoly-[2, 2'-(m-phenylene)-5, 5'-bibenzimidazole]を使用した。Aldrich株式会社製のPBI粉末(商品名セラゾール)を、DMAcに濃度10%で溶解させ、加圧ろ過した後、蒸留水中で疑固させ、得られた精製物を真空乾燥して粉砕し、PBI粉末として用いた。

【0057】比較例1(酸ドープPBIフィルムの製造)

PBI粉末2.00gを使用して、ジフェニルリン酸量を繰り返し単位当たり2分子にした以外は、実施例1と同様にして酸ドープPBIフィルムを得た。得られた酸ドープPBIフィルムの膜厚は、30~60μmであった。得られた酸ドープPBIフィルムのプロトン伝導度と雰囲気温度との関係を、図2のグラフに示す。この酸ドープPBIフィルムを固体高分子電解質膜としてメタ

ノール透過性を評価した。メタノール透過速度は、1.82×10<sup>-6</sup>g/(cm<sup>2</sup>・分)であった。 比較例2(ナフィオン112フィルム)デュポン社製、ナフィオン112の水和膜を使用して、各種評価を同様に行った。ナフィオン112の水和膜を固体高分子電解質膜としてメタノール透過性を評価した。メタノール透過速度は、1.7×10<sup>-3</sup>g/(cm

【0058】比較例3(ナフィオン117フィルム) デュポン社製、ナフィオン117の水和膜を使用して、 各種評価を同様に行った。ナフィオン117の水和膜を 固体高分子電解質膜としてメタノール透過性を評価し た。メタノール透過速度は、1.2×10<sup>-3</sup>g/(cm<sup>2</sup>・分)であった。

【0059】図2の結果より、実施例1の酸ドーブポリアニリンフィルムは、比較例1の酸ドーブPBIフィルムに比べ、非常に高いプロトン伝導性を示した。実施例1のドーパント量は、繰り返し単位当たり0.75分子であり、比較例1のドーパント量は、繰り返し単位当たりのドーパント量が少ないにもかかわらず、高いプロトン伝導性を示すことから、メタ型ポリアニリンは分子構造がシンブルであるため、PBIに比べてNーH基密度が高く、酸ドーブした場合、プロトン伝導性が高くなると考えられる。また、酸ドーブポリアニリンフィルムのメタノール遮断性は、従来使用されているナフィオン112の水和膜やナフィオン117の水和膜に比べ、非常に高いものであった

#### [0060]

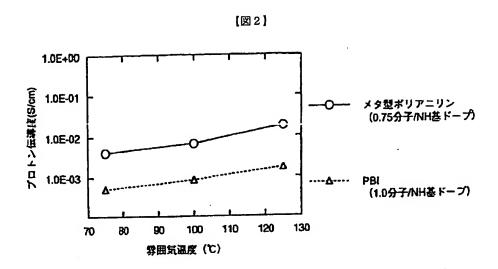
2・分) であった。

【発明の効果】本発明のプロトン伝導性ポリマーからなる高分子固体電解質は、プロトン伝導性、メタノール遮断性、メタノール水溶液中でのドーパントの安定性に優れ、燃料電池用の高分子固体電解質、特にDMFC用高分子固体電解質膜として有用である。また、本発明のプロトン伝導性ポリマーおよび多孔質粒子に担持された触媒微粒子を含む電極は、触媒活性に優れ、燃料電池の電極として有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1で得られたポリアニリンを、繰り返し単位当たり0.5分子のジフェニルリン酸とプレンドし、キャストして得られたプロトン伝導性ポリマーフィルムのIRチャートである。

【図2】実施例1の酸ドープポリアニリンフィルムと、 比較例1の酸ドープPBIフィルムのプロトン伝導度と 雰囲気温度との関係を表すグラフである。



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

// COBL 79:00

(72) 発明者 井口 勝

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72)発明者 小柳 洋之

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

F I

CO8L 79:00

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 4F071 AA59 AB23 AB25 AC14 AC15

AF37 BA02 BB02 BC01

4J043 PA02 QB02 RA08 SA05 UA121

UB241 YB05 YB13 YB37

YB38 YB42 ZB49

5H018 AA07 AS01 AS07 BB01 BB03

BB06 BB08 BB12 EE03 EE05

EE10

5H026 AA08 CX05 EE11 EE15 EE18